

523 534
NOV 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/012507 A1

- (51) 国際特許分類⁷: A01N 25/12, 37/02, 37/44, 45/00, 57/12, A01G 7/00 市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社 社内 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009797 (74) 代理人: 伊丹 健次 (ITAMI, Kenji); 〒530-0047 大阪府 大阪市北区西天満 3 丁目 2 番 4 号 大三ビル Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 1 日 (01.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-225712 2002 年 8 月 2 日 (02.08.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 丸尾カルシウム株式会社 (MARUO CALCIUM COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 北条 壽一 (HOJO, Hisakazu) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社 社内 Hyogo (JP). 柴田 洋志 (SHIBATA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社 社内 Hyogo (JP). 久保田 直樹 (KUBOTA, Naoki) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社 社内 Hyogo (JP). 宇都 成敦 (UTO, Nariatsu) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社 社内 Hyogo (JP). 藤原 敏男 (FUJIWARA, Toshio) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLOWER THINNING AGENT

(54) 発明の名称: 摘花剤

(57) Abstract: A flower thinning agent comprising preparation of a mixture of an inorganic compound of poor solubility in water and an additive characterized in that the flower thinning agent satisfies the relationships: $0.03 \leq P \leq 30$ (a), $3 \leq Q \leq 800$ (b) and $0.5 \leq Q/P \leq 1000$ (c) wherein P represents an average particle diameter (μm) measured by SALD2000A laser type particle size distribution meter and Q represents BET specific surface area (m^2/g) measured according to the nitrogen adsorption method. The flower thinning agent is safe for human health, exhibits high adaptability to spread timing deflection and further exhibits high flower thinning efficiency.

(57) 要約: 本発明の摘花剤は、水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、(a) $0.03 \leq P \leq 30$ 、(b) $3 \leq Q \leq 800$ 、(c) $0.5 \leq Q/P \leq 1000$ [P: SALD2000A レーザー式粒度分布計による平均粒子径 (μm)、Q: 窒素吸着法による BET 比表面積 (m^2/g)] の要件を満たすことを特徴とする。本発明の摘花剤は、人体に対して安全で、散布タイミングのぶれにも適応性が高く、且つ、摘花効果が高い。

WO 2004/012507 A1

明 細 書

摘花剤

技術分野

本発明は、摘花剤に関し、更に詳しくは、環境に悪影響を与えない上、薬害の恐れが少なく、地域・天候等の影響を受け難い、リンゴ、ナシ、モモ、ぶどう、カキ等に有用な摘花剤に関する。

背景技術

果樹栽培農家の作業の内、着果数を制限する摘雷・摘花・摘果と果実の均等な着色を狙った葉摘みの作業は非常に大きな負担となっている。例えば、リンゴでは、これらの作業が全作業に占める割合は約半分を占めているといわれている。この内、摘雷・摘花・摘果作業は、果実品質を大きく作用する重要な作業であるが、その作業を決められた短期間に終える必要性があるため、果樹農家に対する負担は大きい上、特に日本では、農業人口の高齢化問題もあり、省力化は大きな課題である。この摘雷・摘花・摘果は、リンゴのみならず、ナシ、モモ、ぶどう、カキ、柑橘類等においても必要な作業とされており、該作業を行うことで果実数を制限して果実の肥大化や枝葉の発達を促すのである。この内、摘花は手作業で行う方法以外に、従来から摘花剤を散布することが実施されている。

これまでに提案され、又は実用化されている摘花剤としては、例えば、石灰硫黄合剤を有効成分とする摘花剤がある。しかしながら、石灰硫黄合剤は、一定の効果があるものの、強い塩基性であると共に強い異臭を有し人体に悪影響をおよぼす恐れがあるため、マスクや保護眼鏡、

防御服等で防護措置を取る必要がある等、作業性が悪く取り扱い面に問題があった。また、石灰硫黄合剤は、強い塩基性であるが故、散布器具の金属を腐食させるという懸念もある。この現象を改善するために、石灰量を減少させ、pHを中性領域に近づけた場合、硫黄量が増加するために葉のやけ等の薬害現象が激しくなる傾向があるため、pH調整をすることは好ましい方法ではない。更に、該石灰硫黄合剤を使用した場合、みつばち等の訪花昆虫が活動した際に、硫黄に基づく異臭がみつばちによりもたらされ、ハチミツの品質の低下を招く恐れがあり、近年、特に問題となってきている。従って、石灰硫黄合剤の使用は、一定の摘花効果は認められるものの、副作用の面で好ましいものとは云い難い。

また、日本国特開平2000-290103号公報、日本国特開2001-206804号公報、日本国特開2001-206805号公報において、有機の水溶性酸のクエン酸，グルコン酸，コハク酸，乳酸，フマル酸，リンゴ酸，酢酸，酒石酸，プロピオン酸等の有機酸及び有機酸塩を有効成分とする摘花剤が提案されている。しかしながら、上記記載の有機酸及び有機酸塩を用いた場合、開花後1～数時間内に散布すれば一定の摘花効果が認められるものの、摘花剤は自然の状況下で使用するため、地域差・天候や気温の変化等により、常に狙った通りのタイミングで散布することは極めて難しく、散布タイミングがぶれた場合、その効果が著しく低下するため、安定した摘花効果を上げることが困難であるという欠点を有していた。

更に、日本国特開2000-198704号公報、日本国特開2001-328910号公報において、イタコン酸等の脂肪族有機酸等を有効成分とする摘花剤が提案されている。しかしながら、イタコン酸等の脂肪族有機酸を有効成分とする薬剤を用いた場合、一定の摘花効果は認められるものの、葉がカールしたり一時的に垂れ下がるエピナスティ

現象や葉の褐変が発生する等の薬害が発生する問題点があり、あまり好ましいものとは言えなかった。

また、上述の物質は、全て水溶性物質であるため、摘花剤が流れ易く、散布適正時期が雨天であった場合、摘花効果が殆ど期待出来ない問題もあった。

また、日本国特開昭55-13233号公報、日本国特開昭58-157706号公報において、レシチン、植物ステロール等を有効成分とする摘花剤が提案されている。しかしながら、レシチン等を単独で用いた場合、一定の摘花効果は認められるものの、効果の持続性が不十分であるため、十分な摘花効果を得ることが困難であった。この理由としては、以下のことが考えられる。即ち、樹は自然下で育成されるため、樹単位及び枝単位で樹勢の強弱が存在する。このため、開花期において、花の開花タイミングを完全に揃えることは難しい。このため、特定の枝では効果が認められるものの、別の枝では効果が殆ど確認出来ないケースがあり、その結果、処理区全体を平均した場合、必ずしも十分な摘花効果を得ることが困難であったと推定される。また、摘花効果の不十分さを補うべく、散布濃度を上げた場合は、葉の褐変等の薬害が発生する傾向にあり好ましくなく、更に、該物質等を水等に溶解した場合、摘花剤が流れ易く、散布適正時期が雨天であった場合、摘花効果が殆ど期待出来ない問題もあった。

本発明者らは、かかる実状に鑑み、上記課題を解決し、人体に対して安全で、散布タイミングのぶれにも適応性が高く、且つ、摘花効果の高い摘花剤を提供するものである。

発明の開示

本発明の請求項1は、水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤か

らなり、下記（a）、（b）及び（c）の要件を満たすことを特徴とする摘花剤を内容とする。

$$(a) \quad 0.03 \leq P \leq 30$$

$$(b) \quad 3 \leq Q \leq 800$$

$$(c) \quad 0.5 \leq Q/P \leq 1000$$

P : SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2 / g)

本発明の請求項2は、水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記（d）、（e）及び（f）の要件を満たすことを特徴とする摘花剤を内容とする。

$$(d) \quad 0.03 \leq P \leq 10$$

$$(e) \quad 7 \leq Q \leq 300$$

$$(f) \quad 0.5 \leq Q/P \leq 300$$

P : SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2 / g)

本発明の請求項3は、水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記（g）、（h）及び（i）の要件を満たすことを特徴とする摘花剤を内容とする。

$$(g) \quad 0.03 \leq P \leq 5$$

$$(h) \quad 10 \leq Q \leq 200$$

$$(i) \quad 1 \leq Q/P \leq 150$$

P : SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2 / g)

本発明の請求項 4 は水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記 (j)、(k) 及び (l) の要件を満たすことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の摘花剤。

$$(j) \quad 0.5 \leq D_{ys} \leq 10$$

$$(k) \quad 0.002 \leq D_{xs} \leq 10$$

$$(l) \quad 0.5 \leq D_{ys} / D_{xs} \leq 300$$

D_{ys} : 水銀圧入法において、水銀圧入増加量 (Log Differential Intrusion) が最大となる点 (ml / g)

D_{xs} : D_{ys} の平均細孔径

D_{ys} / D_{xs} 平均細孔径の量

本発明の請求項 5 は、水難溶性無機化合物が、ケイ酸塩鉱物、炭酸カルシウム、ゼオライト、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウムから選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の摘花剤を内容とする。

本発明の請求項 6 は、水難溶性無機化合物が、ケイ酸塩鉱物、ゼオライト、リン酸マグネシウムから選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の摘花剤を内容とする。

本発明の請求項 7 は、リン酸カルシウムからなる水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記 (a)、(e)、(m) 及び (n) の要件を満たすことを特徴とする摘花剤を内容とする。

$$(a) \quad 0.03 \leq P \leq 30$$

$$(e) \quad 3 \leq Q \leq 300$$

$$(m) \quad 0.01 \leq R \leq 30$$

$$(n) \quad 0.5 \leq S \leq 300$$

P : SALD-2000A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法による B E T 比表面積 (m^2 / g)

R : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

S : 多孔質度

$S = \text{窒素吸着法による B E T 比表面積 } Q (\text{m}^2 / \text{g}) / \text{電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 } R \text{ から算出された比表面積 } Q_1 (\text{m}^2 / \text{g})$

本発明の請求項 8 は、リン酸カルシウムからなる水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記 (a)、(e)、(o) 及び (t) の要件を満たすことを特徴とする摘花剤を内容とする。

(a) $0.03 \leq P \leq 30$

(e) $3 \leq Q \leq 300$

(o) $0.01 \leq R \leq 10$

(t) $0.5 \leq S \leq 100$

P : S A L D - 2 0 0 0 A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法による B E T 比表面積 (m^2 / g)

R : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

S : 多孔質度

$S = \text{窒素吸着法による B E T 比表面積 } Q (\text{m}^2 / \text{g}) / \text{電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 } R \text{ から算出された比表面積 } Q_1 (\text{m}^2 / \text{g})$

本発明の請求項 9 は、リン酸カルシウムからなる水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記 (a)、(e)、(u) 及び (v) の要件を満たすことを特徴とする摘花剤を内容とする。

(a) $0.03 \leq P \leq 30$

(e) $3 \leq Q \leq 300$

(u) $0.01 \leq R \leq 5$

(v) $0.5 < S \leq 10$

P : S A L D - 2 0 0 0 A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の
平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法による B E T 比表面積 (m^2 / g)

R : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

S : 多孔質度

$S = \text{窒素吸着法による B E T 比表面積 } Q (\text{m}^2 / \text{g}) / \text{電子顕微鏡写真
により測定した粒子の平均粒子径 } R \text{ から算出された比表面積 } Q_1 (m^2 / g)$

本発明の請求項 10 は、添加剤が、縮合リン酸及びその塩、レシチン、ステロール、アミノ酸、ショ糖脂肪酸エステルから選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の摘花剤を内容とする。

本発明の請求項 11 は、添加剤の量が水難溶性無機化合物 100 重量部に対し 0.005 ~ 200 重量部である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の摘花剤を内容とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる水難溶性無機化合物とは、添加剤との混合製剤とした場合に、上述の (a)、(b) 及び (c) の要件を満たすことのできる水難溶性無機化合物であれば特に限定はされないが、例えば、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸バリウム、珪酸塩化合物、ゼオライト等が例示出来、これらは、単独で用いても 2 種以上組み合わせて用いても構わない。

これらの中でもリン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグ

ネシウム、ケイ酸塩鉱物、ゼオライトは、適度な多孔質度を有するものや適度な分散性を有するものを作り易い点で好ましく、より好ましくは、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、ケイ酸塩鉱物、ゼオライトが好ましく、中でもリン酸カルシウムは特に好ましい。

尚、リン酸カルシウムの多孔質度とは、窒素吸着法によるBET比表面積 Q (m^2 / g) / 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 R から算出された比表面積 Q_1 (m^2 / g) で算出され、摘花剤が一定の時間に一定濃度で放出される様に適度な多孔質度を有するように調整するのが好ましい。

本発明のリン酸カルシウムとしては、非晶質リン酸カルシウム（略号：ACP、化学式： $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、フッ素アパタイト（略号：FAP、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ）、塩素アパタイト（略号：CAP、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ）、ヒドロキシアパタイト（略号：HAP、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ ）、リン酸八カルシウム（略号：OCP、化学式： $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）、リン酸三カルシウム（略号：TCP、化学式： $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）等が例示出来、これらは単独でも2種以上組み合わせてもよく、炭酸カルシウムとリン酸カルシウムの混合組成物でも構わない。炭酸カルシウムとリン酸カルシウムの混合組成物の合成に関しては、日本国特願平7-196144の方法等で作成が可能である。

これらの中でも、適度な大きさ、多孔質度及び分散性を有する観点で、非晶質リン酸カルシウム、リン酸3カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合物が好ましく、中でも、非晶質リン酸カルシウムが最も好ましく、WO97-3016、WO03-17786、WO03-32752等に記載の方法等で作成が可能である。

以下に反応条件例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(化合条件 1)

- ①リン酸の希釈水溶液：1～50重量%
- ②リン酸の添加量：1～70重量%（対 CaCO_3 ）
- ③混合攪拌羽根の周速：0.5m/秒以上
- ④混合時間：0.1～150時間
- ⑤混合系水懸濁液温度：0～80℃
- ⑥混合系のpH：5～9

(熟成条件 1)

- ①熟成羽根の周速：0.5m/秒以上
- ②熟成時間：0.1～100時間
- ③熟成系水懸濁液温度：20～80℃
- ④熟成系の水懸濁液pH：6～9

上記反応条件において、SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径（ μm ）を小さくするためには、混合攪拌羽根の周速を上げたり、混合時間を長くすれば良く、窒素吸着法によるBET比表面積（ m^2/g ）を小さくするためには、リン酸の添加量を減少させれば良い。また、電子顕微鏡による測定した粒子のサイズを小さくしたり、多孔度を高くするには、反応時の攪拌条件を強くすれば良い。

(化合条件 2)

水と水酸化カルシウム、カルボキシル基を有する有機酸を混合した前駆物質を作成し、該前駆物質にリン酸源・アルカリ金属源を添加する。

尚、調製時の各成分の好ましいモル比は、下記の通りである。

多価金属イオン：カルボキシル基を有する有機酸イオン＝

0.8 : 1 ~ 200 : 1

カルボキシル基を有する有機酸イオン：リン酸イオン＝

1 : 0.6 ~ 1 : 140

カルボキシル基を有する有機酸イオン：アルカリ金属イオン＝

1 : 0.01 ~ 1 : 8

(熟成条件2)

熟成系水懸濁液温度：80 ~ 230℃

熟成時間：0.5 ~ 48時間

尚、上記反応条件において、SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径(μm)を小さくしたり、窒素吸着法によるBET比表面積(m^2/g)を低くするためには、上記熟成温度を高くしたり、熟成時間を長くすれば良い。

また、アルカリ金属源の添加量を多くしても、窒素吸着法によるBET比表面積(m^2/g)を低くすることが可能となる。

本発明の炭酸カルシウムとしては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、コロイド炭酸カルシウム、多孔質炭酸カルシウム等が例示出来、これらは単独でも2種以上組み合わせてもよい。適度な大きさと分散性を有する点で、コロイド炭酸カルシウム、多孔質炭酸カルシウムが好ましいが、適度な多孔質度を有する点で多孔質炭酸カルシウムが、より好ましい。尚、上記の好ましい炭酸カルシウムの作成は、日本国特許3058255号等に記載の方法で作成可能である。

以下に反応条件例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(反応条件)

石灰乳濃度：3.5 ~ 10.2重量%

錯体形成物質：0.005～15重量%

炭酸ガス流量：2000～20000 L/H

ガス濃度：10～100%

(熟成条件)

炭酸カルシウム濃度：2.4～13.0重量%

熟成時間：24～240時間

尚、上記反応条件において、SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径(μm)を小さくするには、化合・熟成時の濃度を低くしたり、熟成時間を長くすれば良い。また、窒素吸着法によるBET比表面積(m^2/g)を高くするためには、錯体形成物質の添加量を増加することにより可能となる。

本発明のケイ酸塩化合物として、結晶性シリカ、含水ケイ酸、湿式シリカ、乾式シリカ、ケイ酸のナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩、ケイ酸のカルシウムやマグネシウム等のアルカリ土類金属塩が例示出来、これらは単独でも2種以上組み合わせてもよいが、適度な大きさと分散性を有する点で、湿式シリカが好ましい。

本発明のリン酸マグネシウムとしては、リン酸1マグネシウム、リン酸2マグネシウム、リン酸3マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム等が例示でき、これらは単独でも組み合わせてもよいが、適度な大きさと分散性を有する点で、リン酸3マグネシウムが好ましい。

本発明のゼオライトとしては、合成ゼオライト、天然ゼオライト等が例示でき、これらは単独でも組み合わせてもよいが、適度な大きさと分散性を有する点で、合成ゼオライトが好ましい。

本発明の本発明の炭酸マグネシウムとしては、塩基性炭酸マグネシウム、重質炭酸マグネシウム、軽質炭酸マグネシウム等が例示でき、これらは単独でも組み合わせても良く、炭酸カルシウムと炭酸マグネシウ

ムの混合物、即ち、ドロマイトでも構わない。中でも、適度な大きさと分散性を有する点で、軽質炭酸マグネシウムが好ましい。

本発明の摘花剤の粒度分布計により測定した平均粒子径Pとしては、下記(a)の要件を満たしていれば良いが、(d)の要件を満たしているのがより好ましく、(g)の要件を満たしていることが更に好ましい。

$$(a) \quad 0.03 \leq P \leq 30$$

$$(d) \quad 0.03 \leq P \leq 10$$

$$(g) \quad 0.03 \leq P \leq 5$$

平均粒子径Pが30 μm を越えた場合、水難溶性無機化合物に添加する添加剤の吸着が十分になされないため、摘花剤の効果の持続性が不十分となる傾向となるだけでなく、薬害を発生し易くなる。一方、平均粒子径Pの下限は特に制限されないが、通常、0.03 μm 未満の分散状態を維持した水難溶性無機化合物を合成することは技術的に難しい。

また、水難溶性無機化合物の大きさが微細であった場合、一般的に花粉のサイズは20～50 μm 程度であるため、花粉のサイズよりも微細な水難溶性無機化合物が、花粉の雌しべや雄しべを物理的に被覆し、授粉を妨げる効果もあり、微細な水難溶性無機化合物は特に好ましい。

尚、本発明において粒度分布の平均粒子径Pは、SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径(μm)より算出した。測定試料は、摘花剤の濃度が5重量%となるように蒸留水で希釈し、超音波分散機US-300T(日本精機製作所製)を用い、20kHz、300Wで1分間予備分散を行い、測定した。

本発明の摘花剤の比表面積Qは、下記(b)の要件を満たしていれば良いが、(e)の要件を満たしているのがより好ましく、(h)の要

件を満たしていることが更に好ましく、最も好ましい範囲は $25 \leq Q \leq 200$ である。

(b) $3 \leq Q \leq 800$

(e) $7 \leq Q \leq 300$

(h) $10 \leq Q \leq 200$

比表面積 Q が $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えた場合、比表面積が高くなり過ぎるため、水難溶性無機粒子に添加した添加剤の徐放速度が遅くなり過ぎる傾向となり、混合製剤中の添加剤が、花の受粉時期に受粉を阻害するに十分な量が放出されなくなり、摘花効果が不十分となる傾向にある。一方、比表面積が $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合、摘花剤の比表面積が小さすぎるため、添加剤の吸着面積が小さくなり、摘花効果の持続性が不十分となる傾向にあるだけでなく、薬害を発生し易くなる。

尚、本発明において比表面積 Q の測定は、ユアサイオニクス（株）製 NOVA 2000 を用いて測定した。測定試料は、摘花剤の濃度が 5 重量% となるように蒸留水で希釈し、超音波分散機 US-300T（日本精機製作所製）を用い、20 kHz、300 W で 1 分間予備分散を行った後、350℃、3 時間乾燥し、60 メッシュを通したものを使用した。

本発明の摘花剤の Q/P 値は、下記 (c) の要件を満たしていれば良いが、(f) の要件を満たしているのがより好ましく、(i) の要件を満たしていることが更に好ましい。

(c) $0.5 \leq Q/P \leq 1000$

(f) $0.5 \leq Q/P \leq 300$

(i) $1 \leq Q/P \leq 150$

Q/P 値が 1000 を越えた場合、水難溶性無機粒子に添加した添加剤の徐放効果が発現しにくくなる傾向にあるため、気候によるぶれに

よって摘花効果が不十分となる。一方、 Q/P 値が 0.5 未満の場合、添加剤の吸着面積が小さくなり過ぎ効果の持続性が不十分となる傾向にあるだけでなく、薬害を発生し易くなる。

本発明の摘花剤は、水銀圧入法において、水銀圧入増加量 (Log Differential Intrusion) が最大となる点 (ml/g) D_{ys} が (j) $0.5 \leq D_{ys} \leq 10$ の要件を満たしているのが好ましく、 $0.5 \leq D_{ys} \leq 8$ の要件を満たしているのがより好ましく、 $0.5 \leq D_{ys} \leq 7$ の要件を満たしていることが更に好ましい。水銀圧入増加量 (Log Differential Intrusion) が最大となる点 (ml/g) D_{ys} が 0.5 未満の場合、添加剤の吸着が十分なされず、摘花効果が不十分となる場合があり好ましくない。一方、10 を越える場合吸着が強すぎて、十分な摘花効果が発揮されない場合があるので好ましくない。

本発明の摘花剤は、 D_{ys} の平均細孔径である D_{xs} が (k) $0.002 \leq D_{xs} \leq 10$ の要件を満たしているのが好ましく、 $0.003 \leq D_{xs} \leq 3$ の要件を満たしているのがより好ましく、 $0.005 \leq D_{xs} \leq 1$ の要件を満たしていることが更に好ましい。 D_{xs} が 0.002 未満の場合、水難溶性無機粒子に添加した添加剤の徐放速度が遅くなり過ぎる傾向となり、摘花効果が不十分となる傾向にあるため好ましくない。一方、10 を越える場合、十分な摘花効果の持続性発揮されず、また、薬害を発生し易くなるため好ましくない。

尚、水銀圧入法において、水銀圧入増加量 (Log Differential Intrusion) が最大となる点 (ml/g) D_{ys} 及びその平均細孔径 D_{xs} の測定は、水銀圧入装置 (ポロシメーター) 島津製作所製 9520 型を用いて測定するが、測定条件は以下の通りである。

水銀純度 99.99%

水銀表面張力 484 dyns/cm

水銀接触角 130°C

セル定数 $10.79 \mu\text{l/pF}$

試料重量 $0.1 \sim 0.5 \text{ g}$

測定試料は、摘花剤の濃度が5重量%となるように蒸留水で希釈し、超音波分散機US-300T（日本精機製作所製）を用い、20kHz、300Wで1分間予備分散を行った後、 350°C 、3時間乾燥し60メッシュを通したものを使用した。

本発明の摘花剤は、平均細孔径の量 D_{ys}/D_{xs} が(1) $0.5 \leq D_{ys}/D_{xs} \leq 300$ の要件を満たしているのが好ましく、 $1.0 \leq D_{ys}/D_{xs} \leq 150$ の要件を満たしているのがより好ましく、 $3.0 \leq D_{ys}/D_{xs} \leq 130$ の要件を満たしていることが更に好ましい。 D_{ys}/D_{xs} が0.5未満の場合、担持効果が少なく持続的な摘花効果が得られない場合があるので好ましくない。一方、300を越える場合水難溶性無機粒子への吸着が強くなり過ぎ目的の摘花効果が得られない場合があるので好ましくない。

本発明において、水難溶性無機化合物がリン酸カルシウムからなる摘花剤の電子顕微鏡より測定した平均粒子径 $R (\mu\text{m})$ としては、下記(m)の要件を満たしていれば良いが、(o)の要件を満たしているのがより好ましく、(u)の要件を満たしていることが更に好ましい。

(m) $0.01 \leq R \leq 30$

(o) $0.01 \leq R \leq 10$

(u) $0.01 \leq R \leq 5$

電子顕微鏡より測定した平均粒子径 R が $30 \mu\text{m}$ を越えた場合、水難溶性無機化合物に添加する添加剤の吸着が充分になされず、効果の持続性が不十分となる傾向にあるだけでなく、薬害を発生し易くなる。一方、電子顕微鏡より測定した平均粒子径 R が、 $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合

、摘花剤用無機化合物として、好適な分散性を有する無機化合物を調整することが困難な傾向にある。

尚、本発明の摘花剤の電子顕微鏡により測定した平均粒子径 R が $0.03 \mu\text{m}$ 以上の場合、日立株式会社製電子顕微鏡 S-2360N により撮影した 1 万倍の写真において、写真中央部の $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の範囲に存在する摘花剤の長径と短径をゲージで測定し、その平均値をとることで求められる。また、一次粒子径が $0.03 \mu\text{m}$ 未満の場合は、日本電子株式会社製電子顕微鏡 JEM-200CX により撮影した 10 万倍の写真において、写真中央部の $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の範囲に存在する摘花剤の長径と短径をゲージで測定し、その平均値をとることで求められる。

リン酸カルシウムからなる摘花剤の多孔質度 S は、下記 (n) の要件を満たしていれば良いが、(t) の要件を満たしているのがより好ましく、(v) の要件を満たしていることが更に好ましい。

$$(n) \quad 0.5 \leq S \leq 300$$

$$(t) \quad 0.5 \leq S \leq 100$$

$$(v) \quad 0.5 \leq S \leq 10$$

多孔質度 S が 300 を越えた場合、多孔質度が高くなり過ぎるため、水難溶性無機化合物に添加した添加剤の徐放速度が遅くなり過ぎる傾向にあり、混合製剤中の添加剤が、花の受粉時期に受粉を阻害するに十分な量が花の受粉期に放出されなくなり、十分な徐放効果を得ることが困難となる。一方、多孔質度 S が 0.5 未満の場合、水難溶性無機化合物の凝集度が強い傾向にあると共に徐放効果あまり期待出来なくなるため、添加剤の吸着不足や薬害の恐れのある摘花剤になり易い傾向にある。

尚、本発明で用いるリン酸カルシウム等を用いた場合、電子顕微鏡より測定した粒子径が大きくとも多孔質度の大きな粒子を得ることが可

能であり、また、一般的には薬害が出易い粒子径のものでも多孔質度を調整することにより薬害を防止し易くなるため、好ましい。

本発明に用いる添加剤としては、縮合リン酸及びその塩、レシチン、ステロール、アミノ酸、ショ糖脂肪酸エステル等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられるが、薬害の可能性が少なく、より有効な効果が発揮され易い点を考慮した場合、レシチン、植物ステロールから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

本発明に用いる縮合リン酸及びその塩としては、ピロリン酸、トリポリリン酸、メタリン酸、ハイポリリン酸等のアルカリ金属塩等が例示出来る。尚、これらは、単独でも組み合わせて用いても差し支えない。

本発明のステロールとしては、動物性のステロールとして、コレステロール等が、植物性のステロールとして、スチグマステロール、シトステロール、カンペステロール、ブラシカステロール等が例示出来るが、環境面への影響等より、植物性のステロールの方が好ましい。尚、これらは、単独でも組み合わせて用いても差し支えない。

本発明のアミノ酸としては、中性アミノ酸、酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸等が例示され、具体的には、グリシン、アラニン、リシン、グルタミン酸、アスパラギン酸等が挙げられる。尚、これらは、単独でも組み合わせて用いても差し支えない。

本発明のレシチンとしては、大豆レシチン、卵黄レシチン、高純度レシチン、酵素分解レシチン、酵素処理レシチン、分画レシチン、酵素改質レシチン、ヒドロキシ化レシチン、アセチル化レシチン、サクシニル化レシチン、水素添加レシチン等が例示出来るが、摘花効果の観点より、酵素処理レシチン、酵素改質レシチン、酵素分解レシチン等がより好ましい。尚、これらは、単独でも組み合わせて用いても差し支えない。

本発明のショ糖脂肪酸エステルは、HLBは1～19のものが例示出来るが、水系で取り扱いがし易い観点より、HLBが8～19のものが好ましい。具体的には、ショ糖ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、パルミチン酸エステル、ミリスチン酸エステル、パルミチン酸エステル、ベヘニン酸エステル等が例示出来るが、摘花効果の観点より、ミリスチン酸エステル、パルミチン酸エステルがより好ましい。尚、これらは、単独でも組み合わせて用いても差し支えない。

水難溶性無機化合物と添加剤の混合比率は、水難溶性無機化合物100重量部に対して、添加剤を0.005～200重量部の範囲が好ましいが、添加剤が下記(A)群から選ばれた少なくとも1種からなる場合、多量に用いた場合には、葉や花卉の褐変等が出易くなる傾向があるため、0.005～10重量部の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは、0.005～3重量部、更に好ましくは、0.01～0.5重量部である。

(A) 群：ステロール

また、添加剤が下記(B)群から選ばれた少なくとも1種からなる場合、添加剤を0.5～200重量部の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは1～100重量部、更に好ましくは3～50重量部である。

(B) 群：縮合リン酸及びその塩、レシチン、アミノ酸、ショ糖脂肪酸エステル

水難溶性無機化合物100重量部に対する添加剤の添加量が0.005重量部未満の場合、摘花効果が不十分となるため好ましくなく、一方、200重量部を越えると葉の褐変やエピナスティ現象等の薬害が発生し易い傾向にあり、好ましくない。

本発明の摘花剤に、必要に応じて、更に、酢酸、グルコン酸、乳酸

、酒石酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、グルタミン酸、アジピン酸、クエン酸、それらの塩を1種又は2種以上を含ませても差し支えない。

本発明の摘花剤を緩衝溶液等で希釈して使用しても差し支えない。但し、その際pHを4～10の間にした場合は特に問題はないが、人体や果樹への影響等を加味した場合、pH4.5～8.5の範囲で用いるのが好ましく、より好ましくはpH5.5～8.0の範囲である。尚、緩衝溶液としては、リン酸緩衝溶液、炭酸緩衝溶液等が好ましく用いられる。

本発明の摘花剤は、水和剤、微・粗粉剤、乳剤、フロアブル剤等の任意の状態で使用することが出来る。

本発明の摘花剤は、溶解性向上等の目的で必要に応じて、乳化剤、多糖類、少糖類、糖アルコール、界面活性剤、加工デンプン等を単独または2種以上組み合わせて使用することが出来る。

乳化剤としては、ポリグリセリン脂肪酸エステル、モノグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

多糖類としては、10個を越える単糖残基を含む重合体で増粘多糖類や大豆多糖類が挙げられる。増粘多糖類はウェランガム、カラギナン、アルギン酸ソーダ、グァーガム、ジェランガム、カラヤガム、CMC、メチルセルロース、タマリンドガム、ガディガム、トラガントガム、キサントガム、プルラン、カシアガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、スクレロガム、キトサン等が例示出来る。大豆多糖類は大豆より抽出した水溶性多糖類であり、中でもガラクトース、ガラクトツロン酸、ラムノース、キシロース、フコース、グルコース等から構成された平均分子量数十万のものが好ましい。

少糖としては、2～10個の単糖残基を含む重合体で例えば還元性

や非還元性の糖類が挙げられ、具体的にはトレハロース、トレハロース、マルトース、セロビオース、ラクトース、キシロビオース、イソマルトース、メリビオース、パラチノース、ゲンチビオース、マルトオリゴ糖、イソオリゴ糖、グルコオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キシロオリゴ糖、乳果オリゴ糖、フラクトオリゴ糖、カップリングシュガーが挙げられる。

糖アルコールとしては、糖類が持つカルボニル基を還元して得られる鎖状多価アルコールであれば特に限定はされず、具体的には、マルチトール、パラチニット、ラクチトール、エリストール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール等が挙げられる。

界面活性剤としては、公知の陽イオン性、陰イオン性、両イオン性、非イオン性等の有機系界面活性剤、もしくは、無機系の界面活性剤が挙げられる。

加工デンプンは、デンプンを化学的に又は物理的に加工したもので、具体的には、酸処理デンプン、アルカリ処理デンプン、酸化デンプン、シクロデキストリン、デキストリン、酵素処理デンプン、リン酸エステル化デンプン、酢酸エステルデンプン、オクテニルコハク酸デンプン、エーテル化デンプン、架橋デンプン等が挙げられる。

また、前記したように、従来からある摘花剤は水溶性の摘花剤であるため、例えば、好ましい散布時期が雨天である場合には摘花剤が流失し易く、摘花効果が殆ど期待出来なかったが、本発明の摘花剤は、特定の水難溶性無機化合物と添加剤で構成され、添加剤が含浸・吸着された状態となっているため、従来の摘花剤よりも流失し難い長所を有している。更に、本発明の摘花剤にポリビニルアルコール、ポリブテン、カルボキシメチルセルロース等の結着効果のある物質を併用することにより、雨天時等の流失防止効果を更に向上させることができる。

本発明の摘花剤の果実への好ましい散布方法について説明する。りんご等の落葉果実の開花は、頂芽の中心花が先ず満開になる。その後、頂芽の側花がやや遅れて満開となり、更に数日～1週間後、腋花が満開となる。本発明の摘花剤は、頂芽の中心花が満開になった際に散布すれば良いが、必要に応じて若干、散布時期を前後しても構わない。

尚、従来からある摘花剤は水溶性であるため該摘花剤を用いた場合、摘花剤が流失しやすいため、効果の持続性が短いだけでなく、散布のタイミングの微妙なズレにより、効果にバラツキが出やすい問題点があったが、本発明の摘花剤を用いた場合、特定の水難溶性無機化合物と添加剤で構成され、添加剤が含浸・吸着された状態となっているため、薬剤の持続性が高いため、天候の変化による開花タイミングの微妙なズレにも対応が可能となる点で従来の摘花剤よりも優れている。

本発明の摘花剤は環境に悪影響を与えない上、薬害の恐れが少なく、地域・天候等の影響を受け難く、リンゴ、ナシ、モモ、ぶどう、カキ、柑橘類等に使用できる。

また、本発明の摘花剤は殺虫剤等の他の農薬や肥料等と混合し使用しても差し支えない。

以下に実施例、比較例を示し本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、以下の記載において、%及び部は、特に断らない限り、重量基準である。

本実施例、比較例で使用する炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、ゼオライトを以下の方法で調製した。

炭酸カルシウム I

11%石灰乳に石灰乳固形分に対し0.1%のクエン酸を添加し、濃度25%の炭酸ガスを導入して炭酸化反応を行い、系のpHが9.5になったときに炭酸化反応を停止し、50℃15時間攪拌して、再度炭酸ガ

スを導入して系のpHを7以下にし白色スラリーを得た。該白色スラリーをフィルタープレスで脱水し炭酸カルシウムIを得た。X線回折により得られた白色ケーキがカルサイト型炭酸カルシウムであることを確認した。

炭酸カルシウムII

11%石灰乳に25%の炭酸ガスを導入して炭酸化反応を行い、系のpHが8になったときに炭酸化反応を停止し、50℃15時間攪拌して、再度炭酸ガスを導入して系のpHを8以下にし炭酸カルシウムスラリーを得た。次ぎに該炭酸カルシウムスラリー1Lに11%水酸化カルシウムを1.5L加えた後、再度炭酸ガスを導入して系のpHを7にして白色スラリーを得た。該白色スラリーをフィルタープレスを用いて脱水後、180℃で乾燥し炭酸カルシウムIIを得た。X線回折により得られた白色物がカルサイト型炭酸カルシウムであることを確認した。

炭酸カルシウムIII

11%石灰乳に濃度25%の炭酸ガスを導入して炭酸化反応を行い、系のpHが9.5になったときに炭酸化反応を停止し、50℃5時間攪拌して、再度炭酸ガスを導入して系のpHを7以下にし白色スラリーを得た。該白色スラリーをフィルタープレスで脱水し炭酸カルシウムIIIを得た。X線回折により得られた白色ケーキがカルサイト型炭酸カルシウムであることを確認した。

炭酸カルシウムIV

10%石灰乳に石灰乳固形分に対し2%のクエン酸を添加し、濃度20%の炭酸ガスを導入して炭酸化反応を行い、系のpHが9.5になったときに炭酸化反応を停止し、50℃5時間攪拌して、再度炭酸ガスを導入して系のpHを7以下にし白色スラリーを得た。該白色スラリーをフィルタープレスで脱水し炭酸カルシウムIVを得た。X線回折により得

られた白色ケーキがカルサイト型炭酸カルシウムであることを確認した。

リン酸カルシウム I

攪拌下において 20% の炭酸カルシウム（スーパー #2000、丸尾カルシウム（株）製）水スラリーに 10% リン酸を Ca/P モル比 = 3.33 となるように滴下し、その後 50℃ で 3 時間攪拌し白色スラリーを得た。該白色スラリーをフィルタープレスを用いて脱水しリン酸カルシウム I を得た。X 線回折により得られた白色ケーキがヒドロキシアパタイトとカルサイト型炭酸カルシウムの混合物であることを確認した。

リン酸カルシウム II

攪拌下において 20% の炭酸カルシウム（重質炭酸カルシウム、丸尾カルシウム（株）製）水スラリーに 10% リン酸を Ca/P モル比 = 4.00 となるように滴下し、その後 50℃ で 3 時間攪拌し白色スラリーを得た。該白色スラリーをフィルタープレスを用いて脱水後、180℃ で乾燥しリン酸カルシウム II を得た。X 線回折により得られた白色粉末がヒドロキシアパタイトとカルサイト型炭酸カルシウムの混合物であることを確認した。

リン酸カルシウム III

攪拌下において 15℃ に調整した 11% 水酸化カルシウムスラリー 1 mol に、50% クエン酸 0.05 mol を 300 秒で滴下し、その後 30% リン酸 0.66 mol と 40% KOH 0.15 mol の混合物を 600 秒で滴下し、その後 80℃ で 3 時間攪拌しリン酸カルシウム III を得た。X 線回折により得られた白色物が非晶質リン酸カルシウムであることを確認した。

リン酸カルシウム IV

攪拌下において15℃に調整した11%水酸化カルシウムスラリー1molに、50%クエン酸0.05molを300秒で滴下し、その後30%リン酸0.66molと40%KOH0.05molの混合物を600秒で滴下し、その後80℃で3時間攪拌し白色スラリーを得た。該白色スラリーをスプレードライヤーにて乾燥し、リン酸カルシウムIVを得た。X線回折により得られた白色粉末が非晶質リン酸カルシウムであることを確認した。

リン酸カルシウムV

攪拌下において15℃に調整した11%水酸化カルシウムスラリー1molに、50%クエン酸0.05molを300秒で滴下し、その後30%リン酸0.66molと40%KOH0.15molの混合物を600秒で滴下し、その後80℃で3時間攪拌し白色スラリーを得た。上記スラリーを超遠心機を用いて固形50%に濃縮し、再度水を添加し濃縮前と同濃度のスラリーを得た。上記濃縮・再スラリー化を3回繰り返してリン酸カルシウムVを得た。X線回折により得られた白色物ケーキが非晶質リン酸カルシウムであることを確認した。

リン酸カルシウムVI

攪拌下において20%の炭酸カルシウム（カルシーF、三共製粉（株）製）水スラリーに10%リン酸をCa/Pモル比=3.00となるように滴下し、その後50℃で3時間攪拌し白色スラリーを得た。該白色スラリーをフィルタープレスを用いて脱水しリン酸カルシウムVIを得た。X線回折により得られた白色粉ケーキがヒドロキシアパタイトとカルサイト型炭酸カルシウムの混合物であることを確認した。

リン酸カルシウムVII

攪拌下において20%の炭酸カルシウム（NoA重炭、丸尾カルシウム（株）製）水スラリーに10%リン酸をCa/Pモル比=5.00

となるように滴下し、その後 50℃ で 3 時間攪拌し白色スラリーを得た。該白色スラリーをフィルタープレスを用いて脱水しリン酸カルシウム VII を得た。X線回折により得られた白色粉末がヒドロキシアパタイトとカルサイト型炭酸カルシウムの混合物であることを確認した。

リン酸マグネシウム

攪拌下において 15℃ の水酸化マグネシウム（丸尾カルシウム（株）製）1 mol に 30% リン酸 0.66 mol を 600 秒で滴下し、その後 80℃ で 3 時間攪拌し白色スラリーを得た。該白色スラリーをロータリーフィルターで洗浄・脱水しリン酸マグネシウムを得た。X線回折により得られた白色ケーキがリン酸三マグネシウムであることを確認した。

ゼオライト

天然ゼオライトを Hミルで粉碎、分級してゼオライト I を得た。

実施例 1

上記炭酸カルシウム I を用い、炭酸カルシウム固形分 100 部に対し、グリシンを 40 部及び水を添加し攪拌混合し、炭酸カルシウム固形分濃度 30% の摘花剤を得た。得られた摘花剤の SALD-2000A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm) P、窒素吸着法による BET 比表面積 (m^2/g) Q、 Q/P 、 D_{ys} 、 D_{xs} 、 D_{ys}/D_{xs} を表 1 に示す。

実施例 2～4、6～11、13、14、16、18、19、比較例 1、2、4～7

水難溶性無機化合物を表 1 のように変えること及び、添加剤の種類及び添加重量部を表 1 に変えること以外は実施例 1 と同様な方法で摘花剤を得た。得られた摘花剤の SALD-2000A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm) P、窒素吸着法による BE

T比表面積 (m^2 / g) Q 、 Q/P 、 D_{ys} 、 D_{xs} 、 D_{ys}/D_{xs} を表1、表2に示す。また、水難溶性無機化合物がリン酸カルシウムのものは電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm) R 、多孔質度 S を表3に示す。

実施例 5

上記炭酸カルシウムIIIを用い、炭酸カルシウム固形分100部に対し、ステロールA0.05部を添加し攪拌混合し、炭酸カルシウム固形分濃度10%の摘花剤を得た。得られた摘花剤のSALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm) P 、窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2 / g) Q 、 Q/P 、 D_{ys} 、 D_{xs} 、 D_{ys}/D_{xs} を表1に示す。

尚、ステロールAは65℃の10%ペンタグリセリン脂肪酸エステル溶液に固形分重量比1:30で溶解した。

実施例 12、15、17、比較例 3、8

水難溶性無機化合物を表1、表2のように変えること及び、添加剤の種類及び添加重量部を表1、表2に変えること以外は実施例5と同様な方法で摘花剤を得た。得られた摘花剤のSALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm) P 、窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2 / g) Q 、 Q/P 、 D_{ys} 、 D_{xs} 、 D_{ys}/D_{xs} を表1、表2に示す。また、水難溶性無機化合物がリン酸カルシウムのものは電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm) R 、多孔質度 S を表3に示す。

実施例 20、21、比較例 9、10

実施例7、12及び比較例1、5で作成した摘花剤をスプレードライヤーにて乾燥し、摘花剤パウダーを得た。尚、実施例20及び比較例9は乾燥前に無機化合物100部に対しアラビアガム10部を添加した

後乾燥した。得られた摘花剤のSALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm) P、窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2/g) Q、 Q/P 、 D_{ys} 、 D_{xs} 、 D_{ys}/D_{xs} 、電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm) R、多孔質度Sを表1～表3に示す。

表 1

	水不溶性無機化合物	添加剤		摘花剤の特性					
		種 類	添加量 部	平均粒 子径 μm	BET比 表面積Q m^2/g	Q/P	Dys	Dxs	Dys/ Dxs
実施例 1	炭酸カルシウム I	グリシン	40	1.43	26.2	18.3	2.16	0.030	72.00
実施例 2	炭酸カルシウム II	SE	0.3	5.12	4.2	0.8	2.23	1.054	2.12
実施例 3	重質炭酸カルシウム I	ヘキサリン 酸Na	180	1.45	5.7	3.9	1.50	0.350	4.28
実施例 4	リン酸カルシウム III	高純度リン	45	1.58	80.3	50.8	1.62	0.015	108.00
実施例 5	炭酸カルシウム III	ステロールA	0.05	1.20	18.2	15.2	1.74	0.045	38.67
実施例 6	リン酸カルシウム IV	高純度レシチン	1.5	1.62	189.3	48.9	1.81	0.018	100.56
実施例 7	リン酸マグネシウム	酵素分解リン ステロールA	20 0.02	2.36	95.1	40.3	0.98	0.009	102.22
実施例 8	リン酸三カルシウム	酵素処理リン	30	2.18	51.3	23.5	0.89	0.052	17.12
実施例 9	シリカ I	ステロールB	0.05	2.75	721.5	262.4	1.92	0.350	5.49
実施例 10	シリカ II	酵素分解リン	20	0.33	126.5	383.3	7.68	0.066	116.36
実施例 11	リン酸カルシウム V	ヒドロキシルリン	90	1.58	92.3	58.4	1.48	0.015	98.67
実施例 12	リン酸カルシウム I	ステロールA	0.04	6.10	90.3	14.8	5.02	1.636	3.07
実施例 13	炭酸カルシウム II	SE	210	5.25	4.0	0.8	2.35	1.054	2.23
実施例 14	リン酸カルシウム VI	高純度リン SE	20 25	1.39	129.3	93.0	3.21	1.636	1.96
実施例 15	炭酸マグネシウム	ステロールA	0.008	2.18	23.4	10.7	2.09	3.19	0.66
実施例 16	ゼオライト I	高純度リン	20	28.62	38.3	1.3	0.98	0.921	1.06
実施例 17	リン酸カルシウム II	ステロールA	2.8	13.18	44.3	3.4	3.21	2.102	1.53
実施例 18	シリカ III	高純度リン	10	2.52	277.9	110.3	2.1	0.284	7.39
実施例 19	炭酸カルシウム IV	酵素分解リン	15	1.47	43.5	29.6	1.71	0.020	85.5
実施例 20	リン酸マグネシウム	酵素分解リン ステロールA	20 0.02	2.45	92.6	37.6	1.01	0.010	101.00
実施例 21	リン酸カルシウム I	ステロールA	0.04	6.02	90.0	15.0	5.21	1.626	3.20

P : S A L D - 2 0 0 0 A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の
平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法による B E T 比表面積 (m^2 / g)

D y s : 水銀圧入法において、水銀圧入増加量 (Log Differential Int
rusion) が最大となる点 (ml / g)

D x s : D y s の平均細孔径

重質炭酸カルシウム I : R 重炭 (丸尾カルシウム (株) 製)

リン酸三カルシウム : リン酸三カルシウム (太平化学産業 (株) 製)

シリカ I : C X - 2 0 0 (日本シリカ工業 (株) 製)

シリカ II : アエロジル 1 3 0 (日本アエロジル (株) 製)

シリカ III : A Z 4 0 0 (日本シリカ工業 (株) 製)

炭酸マグネシウム : 重質炭酸マグネシウム (富田製薬製)

酵素分解レシチン : S L P - ペーストリゾ (T & K レシチン (株) 社製
)

高純度レシチン : S L P - ホワイト (T & K レシチン (株) 社製)

ステロール A : GENEROL100 (コグニスジャパン製)

ステロール B : 動物ステロール

S E : ショ糖ステアリン酸エステル (三菱化学フーズ (株) 製)

ヘキサメタリン酸 N a : ヘキサメタリン酸ナトリウム (太平化学産業 (株) 製)

ヒドロキシル化レシチン : ヒドロキシル化レシチン (T & K レシチン (株) 社製)

表 2

	水難溶性無機化合物	添加剤		摘花剤の特性					
		種 類	添加量 部	平均粒子径 μm	BET比 表面積Q m^2/g	Q/P	Dys	Dxs	Dys/Dx
比較例 1	重質炭酸カルシウム II	SE	10	21.3	0.5	0.02	0.70	3.882	0.18
比較例 2	重質炭酸カルシウム III	高純度シリカ	45	4.36	1.3	0.3	1.27	0.919	1.38
比較例 3	ゼオライト II	ステロールA	0.1	6.10	810.5	132.9	2.15	0.019	113.16
比較例 4	リン酸カルシウム VII	高純度シリカ	10	48.21	48.0	1.00	3.99	2.06	0.77
比較例 5	リン酸水素カルシウム I	酵素分解シリカ	40	70.32	0.3	0.004	2.88	15.774	0.18
比較例 6	シリカ I	—	—	2.83	722.9	255.4	1.87	0.350	5.34
比較例 7	リン酸カルシウム I	—	—	6.25	88.0	14.1	4.99	1.636	3.05
比較例 8	リン酸水素カルシウム II	ステロールA	0.05	42.81	2.1	0.05	3.11	13.949	0.22
比較例 9	重質炭酸カルシウム II	SE	10	23.0	0.5	0.02	0.67	3.882	0.17
比較例 10	リン酸水素カルシウム I	酵素分解シリカ	40	72.11	0.3	0.004	2.13	15.102	0.14

P : S A L D - 2 0 0 0 A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の
平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法による B E T 比表面積 (m^2 / g)

D y s : 水銀圧入法において、水銀圧入増加量 (Log Differential Int
rusion) が最大となる点 (ml / g)

D x s : D y s の平均細孔径

重質炭酸カルシウム II : R 重炭 (丸尾カルシウム (株) 製)

重質炭酸カルシウム III : スーパー S S (丸尾カルシウム (株) 製)

ゼオライト II : HSZ320NAA (東ソー (株) 製)

リン酸水素カルシウム I : リン酸一水素カルシウム 試薬特級 (和光純
薬製)

シリカ I : C X - 2 0 0 (日本シリカ工業 (株) 製)

リン酸水素カルシウム II : リン酸一水素カルシウム (太平化学産業 (株)
) 製)

S E : ショ糖ステアリン酸エステル (三菱化学フーズ (株) 製)

高純度レシチン : S L P - ホワイト (T & K レシチン (株) 社製)

ステロール A : GENEROL100 (コグニスジャパン製)

酵素分解レシチン : S L P - ペーストリゾ (T & K レシチン (株) 社製
)

表 3

	水難溶性無機化合物	添加剤		摘花剤の特性			
		種 類	添加量 部	平均粒子径 μm	Rより計算された比表面積 Q1 m^2/g	BET 比表面積 Q m^2/g	多孔質度 S
実施例 4	リン酸カルシウム III	高純度レチン	45	0.03	63.7	80.3	1.3
実施例 6	リン酸カルシウム IV	高純度レチン	1.5	0.04	47.8	189.3	4.0
実施例 8	リン酸三カルシウム	酵素処理レチン	30	0.06	31.8	51.3	1.4
実施例 11	リン酸カルシウム V	ヒドロキシル化レチン	90	0.03	63.7	92.3	1.5
実施例 12	リン酸カルシウム I	ステロール A	0.04	6.00	0.32	90.3	282.2
実施例 14	リン酸カルシウム VI	高純度レチン S E	20 25	1.28	1.5	129.3	86.3
実施例 17	リン酸カルシウム II	ステロール A	2.8	12.02	0.16	44.3	276.9
実施例 21	リン酸カルシウム I	ステロール A	0.04	6.10	0.32	90.0	281.2
比較例 4	リン酸カルシウム VII	高純度レチン	10	42.25	0.05	48.0	960.0
比較例 5	リン酸水素カルシウム I	酵素分解レチン	40	72.3	0.03	0.3	10.0
比較例 7	リン酸カルシウム I	—	—	6.11	0.32	88.0	275.0
比較例 8	リン酸水素カルシウム II	ステロール A	0.05	45.25	0.04	2.1	52.5
比較例 10	リン酸水素カルシウム I	酵素分解レチン	40	75.73	0.03	0.3	10.0

Q : 窒素吸着法による B E T 比表面積 (m^2 / g)

R : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

S : 多孔質度 (Q/R より算出された比表面積 Q_1 (m^2 / g))

応用例 1

りんご (ふじ) の木を用い、摘花効果の確認を行った。即ち、前記のりんごの木を用い、中心花満開 1 日後及び 3 日後の 2 回に渡って、実施例 1 の摘花剤を表 4 に示す濃度で散布した。尚、有効成分濃度は水難溶性無機化合物の重量固形分を基準とした。また、処理は枝別処理とし、背負い式噴霧器により散布した。

評価は、中心花、側花に関する残果率で表した。また、薬害に関しては、落葉、変色葉、奇形葉等、葉の状態の観察結果を下記の 5 段階で表した。結果は表 4 に示す。

◎ : 正常

○ : 極小害

□ : 小害

△ : 中害

× : 大害

応用例 2 ~ 2 1、比較応用例 1 ~ 1 0

実施例 1 の摘花剤の代わりに実施例 2 ~ 2 1、比較例 1 ~ 1 0 の摘花剤を用いる他は、応用例 1 と同様の方法で試験を行った。結果は、表 4、表 5 に示す。

比較応用例 1 1

実施例 1 の摘花剤の代わりに石灰硫黄剤を有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 1 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度は石灰硫黄合剤の重量固形分を基準とした。結果は表 5 に示す。

比較応用例 1 2

実施例 1 の摘花剤の代わりにイタコン酸を有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 1 と同様の方法で試験を行った。尚、有

効成分濃度はイタコン酸の重量固形分を基準とした。結果は表 5 に示す。

。

比較応用例 1 3

実施例 1 の摘花剤の代わりに高純度レシチンを有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 1 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度は高純度レシチンの重量固形分を基準とした。結果は表 5 に示す。

比較応用例 1 4

実施例 1 の摘花剤の代わりに水（コントロール）を用いることを除き、他は応用例 1 と同様の方法で試験を行った。結果は表 5 に示す。

表 4

	使用した摘花剤	有効成分 濃度 (%)	結実率 (%)		薬害
			側花	中心花	
応用例 1	実施例 1 の摘花剤	0.33	49.3	91.3	◎
		1.00	47.1	89.9	◎
応用例 2	実施例 2 の摘花剤	0.33	64.9	92.3	◎
		1.00	60.2	88.5	◎
応用例 3	実施例 3 の摘花剤	0.33	52.3	90.3	○
		1.00	49.8	88.1	□
応用例 4	実施例 4 の摘花剤	0.33	39.2	90.1	◎
		1.00	38.6	89.9	◎
応用例 5	実施例 5 の摘花剤	0.33	54.0	88.5	◎
		1.00	51.1	87.2	◎
応用例 6	実施例 6 の摘花剤	0.33	48.5	90.2	◎
		1.00	45.9	89.9	◎
応用例 7	実施例 7 の摘花剤	0.33	37.6	90.6	◎
		1.00	35.8	86.3	◎
応用例 8	実施例 8 の摘花剤	0.33	42.3	93.2	◎
		1.00	39.9	89.1	◎
応用例 9	実施例 9 の摘花剤	0.33	64.3	89.3	◎
		1.00	59.2	88.2	◎
応用例 10	実施例 10 の摘花剤	0.33	51.3	91.2	◎
		1.00	49.5	89.3	◎
応用例 11	実施例 11 の摘花剤	0.33	41.3	87.3	◎
		1.00	39.8	86.9	○
応用例 12	実施例 12 の摘花剤	0.33	54.9	86.3	◎
		1.00	51.2	86.5	◎
応用例 13	実施例 13 の摘花剤	0.33	48.2	90.3	□
		1.00	46.8	88.4	□
応用例 14	実施例 14 の摘花剤	0.33	46.2	90.1	◎
		1.00	44.6	88.9	◎
応用例 15	実施例 15 の摘花剤	0.33	47.5	91.4	◎
		1.00	43.3	89.2	◎
応用例 16	実施例 16 の摘花剤	0.33	45.2	90.2	○
		1.00	42.5	89.9	○
応用例 17	実施例 17 の摘花剤	0.33	54.6	91.6	◎
		1.00	48.0	88.8	○
応用例 18	実施例 18 の摘花剤	0.33	52.2	91.1	◎
		1.00	49.6	88.9	◎
応用例 19	実施例 19 の摘花剤	0.33	42.1	91.6	◎
		1.00	40.2	88.9	◎
応用例 20	実施例 20 の摘花剤	0.33	40.9	88.3	◎
		1.00	36.2	88.2	◎
応用例 21	実施例 21 の摘花剤	0.33	54.1	87.3	◎
		1.00	50.2	86.5	◎

表 5

	使用した摘花剤	有効成分 濃度 (%)	結実率 (%)		薬害
			側花	中心花	
比較応用例 1	比較例 1 の摘花剤	0.33	65.3	90.2	□
		1.00	63.8	88.2	△
比較応用例 2	比較例 2 の摘花剤	0.33	62.9	91.1	△
		1.00	60.2	87.5	△
比較応用例 3	比較例 3 の摘花剤	0.33	81.8	91.3	◎
		1.00	78.1	92.1	◎
比較応用例 4	比較例 4 の摘花剤	0.33	64.6	91.5	△
		1.00	63.6	90.9	△
比較応用例 5	比較例 5 の摘花剤	0.33	65.2	89.5	△
		1.00	62.9	87.3	△
比較応用例 6	比較例 6 の摘花剤	0.33	78.2	92.2	◎
		1.00	75.9	90.2	◎
比較応用例 7	比較例 7 の摘花剤	0.33	81.1	92.9	◎
		1.00	79.2	91.3	◎
比較応用例 8	比較例 8 の摘花剤	0.33	61.2	89.5	△
		1.00	59.9	87.3	△
比較応用例 9	比較例 9 の摘花剤	0.33	65.3	90.2	□
		1.00	63.8	88.2	△
比較応用例 10	比較例 10 の摘花剤	0.33	66.2	90.5	△
		1.00	62.0	89.1	△
比較応用例 11	石灰硫黄合剤	0.33	55.2	88.3	△
		1.00	49.1	84.2	△
比較応用例 12	イタコン酸	0.33	57.9	88.2	△
		1.00	50.3	85.4	×
比較応用例 13	高純度レシチン	0.15	65.9	88.2	△
		0.45	60.3	85.4	△
比較応用例 14	水 (コントロール)	—	88.2	93.1	◎

応用例 2 2

ナシ（幸水）の木を用い、摘花効果の確認を行った。即ち、前記のナシの木を用い、開花率 30%時、80%時の 2 回に渡って、実施例 1 の摘花剤を表 6 に示す濃度で散布した。尚、有効成分濃度は水難溶性無機化合物の重量固形分を基準とした。また、処理は枝別処理とし、背負い式噴霧器により散布した。

評価は、開花数に対する残果率で表した。また、薬害に関しては、落葉、変色葉、奇形葉等、葉の状態の観察結果を下記の 5 段階で表した。結果は表 6 に示す。

◎：正常

○：極小害

□：小害

△：中害

×：大害

応用例 2 3 ～ 4 2、比較応用例 1 5 ～ 2 4

実施例 1 の摘花剤の代わりに実施例 2 ～ 2 1、比較例 1 ～ 1 0 の摘花剤を用いることを除き、他は、応用例 2 2 と同様の方法で試験を行った。結果は、表 6、表 7 に示す。

比較応用例 2 5

実施例 1 の摘花剤の代わりに石灰硫黄合剤を有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 2 2 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度は石灰硫黄合剤の重量固形分を基準とした。結果は表 7 に示す。

比較応用例 2 6

実施例 1 の摘花剤の代わりにイタコン酸を有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 2 2 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度はイタコン酸の重量固形分を基準とした。結果は表 7 に示す。

比較応用例 2 7

実施例 1 の摘花剤の代わりに高純度レシチンを有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 2 2 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度は高純度レシチンの重量固形分を基準とした。結果は表 7 に示す。

比較応用例 2 8

実施例 1 の摘花剤の代わりに水（コントロール）を用いることを除き、他は応用例 2 2 と同様の方法で試験を行った。結果は表 7 に示す。

表 6

	使用した摘花剤	有効成分 濃度 (%)	残果率 (%)	薬害
応用例 2 2	実施例 1 の摘花剤	0.33	50.4	◎
		1.00	49.0	◎
応用例 2 3	実施例 2 の摘花剤	0.33	67.9	◎
		1.00	62.5	◎
応用例 2 4	実施例 3 の摘花剤	0.33	55.3	○
		1.00	51.8	□
応用例 2 5	実施例 4 の摘花剤	0.33	39.8	◎
		1.00	38.9	◎
応用例 2 6	実施例 5 の摘花剤	0.33	55.5	◎
		1.00	52.3	◎
応用例 2 7	実施例 6 の摘花剤	0.33	50.5	◎
		1.00	47.7	◎
応用例 2 8	実施例 7 の摘花剤	0.33	38.6	◎
		1.00	35.8	◎
応用例 2 9	実施例 8 の摘花剤	0.33	44.3	◎
		1.00	39.9	◎
応用例 3 0	実施例 9 の摘花剤	0.33	65.5	◎
		1.00	60.9	◎
応用例 3 1	実施例 10 の摘花剤	0.33	55.3	◎
		1.00	51.7	◎
応用例 3 2	実施例 11 の摘花剤	0.33	44.3	◎
		1.00	42.5	○
応用例 3 3	実施例 12 の摘花剤	0.33	56.9	◎
		1.00	52.2	◎
応用例 3 4	実施例 13 の摘花剤	0.33	51.2	□
		1.00	49.1	□
応用例 3 5	実施例 14 の摘花剤	0.33	48.2	◎
		1.00	44.8	◎
応用例 3 6	実施例 15 の摘花剤	0.33	49.1	◎
		1.00	47.8	◎
応用例 3 7	実施例 16 の摘花剤	0.33	48.2	○
		1.00	46.5	○
応用例 3 8	実施例 17 の摘花剤	0.33	57.1	◎
		1.00	53.9	○
応用例 3 9	実施例 18 の摘花剤	0.33	54.1	◎
		1.00	50.6	◎
応用例 4 0	実施例 19 の摘花剤	0.33	42.2	◎
		1.00	40.8	◎
応用例 4 1	実施例 20 の摘花剤	0.33	40.2	◎
		1.00	38.5	◎
応用例 4 2	実施例 21 の摘花剤	0.33	57.8	◎
		1.00	53.5	◎

表 7

	使用した摘花剤	有効成分 濃度 (%)	残果率 (%)	薬害
比較応用例 1 5	比較例 1 の摘花剤	0.33	70.3	□
		1.00	68.8	△
比較応用例 1 6	比較例 2 の摘花剤	0.33	68.0	△
		1.00	66.2	△
比較応用例 1 7	比較例 3 の摘花剤	0.33	83.8	◎
		1.00	81.0	◎
比較応用例 1 8	比較例 4 の摘花剤	0.33	70.6	△
		1.00	68.6	△
比較応用例 1 9	比較例 5 の摘花剤	0.33	68.2	△
		1.00	66.9	△
比較応用例 2 0	比較例 6 の摘花剤	0.33	82.2	◎
		1.00	79.9	◎
比較応用例 2 1	比較例 7 の摘花剤	0.33	84.7	◎
		1.00	81.7	◎
比較応用例 2 2	比較例 8 の摘花剤	0.33	66.6	△
		1.00	64.9	△
比較応用例 2 3	比較例 9 の摘花剤	0.33	72.7	△
		1.00	69.9	△
比較応用例 2 4	比較例 10 の摘花剤	0.33	66.1	△
		1.00	64.0	△
比較応用例 2 5	石灰硫黄合剤	0.33	57.1	△
		1.00	50.1	△
比較応用例 2 6	イタコン酸	0.33	57.9	△
		1.00	53.3	×
比較応用例 2 7	高純度レシチン	0.15	72.9	△
		0.45	67.3	△
比較応用例 2 8	水 (コントロール)	—	90.1	◎

応用例 4 3

ぶどう（キングデラ）の木を用い、摘花効果の確認を行った。即ち、前記のぶどうの木を用い、開花率 30%、80%の2回に渡って、実施例 1 の摘花剤を表 8 に示す濃度で散布した。尚、有効成分濃度は水難溶性無機化合物の重量固形分を基準とした。また、処理は枝別処理とし、背負い式噴霧器により散布した。

評価は、開花数に関する残果率で表した。また、薬害に関しては、落葉、変色葉、奇形葉等、葉の状態の観察結果を下記の 5 段階で表した。結果は表 8 に示す。

◎：正常

○：極小害

□：小害

△：中害

×：大害

応用例 4 4 ～ 6 3、比較応用例 2 9 ～ 3 8

実施例 1 の摘花剤の代わりに実施例 2 ～ 2 1、比較例 1 ～ 1 0 の摘花剤を用いることを除き、他は、応用例 4 3 と同様の方法で試験を行った。結果は、表 8、表 9 に示す。

比較応用例 3 9

実施例 1 の摘花剤の代わりに石灰硫黄合剤を有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 4 3 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度は石灰硫黄合剤の重量固形分を基準とした。結果は表 9 に示す。

比較応用例 4 0

実施例 1 の摘花剤の代わりにイタコン酸を有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 4 3 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度はイタコン酸の重量固形分を基準とした。結果は表 9 に示す。

比較応用例 4 1

実施例 1 の摘花剤の代わりに高純度レシチンを有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 4 3 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度は高純度レシチンの重量固形分を基準とした。結果は表 9 に示す。

比較応用例 4 2

実施例 1 の摘花剤の代わりに水（コントロール）を用いることを除き、他は応用例 4 3 と同様の方法で試験を行った。結果は表 9 に示す。

応用例 6 4

ナシ（幸水）の木を用い、摘花効果の確認を行った。即ち、前記のナシの木を用い、開花率 30% 時、80% 時の 2 回に渡って、実施例 1 の摘花剤を表 10 に示す濃度で散布した。但し、本実験時は、開花時の気温が低く天候が不順であった。従って、開花のバラツキが、通常よりも大きかった。尚、有効成分濃度は水難溶性無機化合物の重量固形分を基準とした。また、処理は枝別処理とし、背負い式噴霧器により散布した。

評価は、開花数に対する残果率で表した。また、薬害に関しては、落葉、変色葉、奇形葉等、葉の状態の観察結果を下記の 5 段階で表した。結果は表 9 に示す。

- ◎：正常
- ：極小害
- ：小害
- △：中害
- ×：大害

表 8

	使用した摘花剤	有効成分 濃度 (%)	残果率 (%)	薬害
応用例 4 3	実施例 1 の摘花剤	0.33	50.2	◎
		1.00	46.2	◎
応用例 4 4	実施例 2 の摘花剤	0.33	65.9	◎
		1.00	63.4	◎
応用例 4 5	実施例 3 の摘花剤	0.33	55.4	○
		1.00	51.6	□
応用例 4 6	実施例 4 の摘花剤	0.33	39.5	◎
		1.00	38.0	◎
応用例 4 7	実施例 5 の摘花剤	0.33	56.5	◎
		1.00	52.0	◎
応用例 4 8	実施例 6 の摘花剤	0.33	49.9	◎
		1.00	45.3	◎
応用例 4 9	実施例 7 の摘花剤	0.33	38.5	◎
		1.00	35.1	◎
応用例 5 0	実施例 8 の摘花剤	0.33	44.8	◎
		1.00	39.5	◎
応用例 5 1	実施例 9 の摘花剤	0.33	65.9	◎
		1.00	60.5	◎
応用例 5 2	実施例 10 の摘花剤	0.33	55.5	◎
		1.00	51.3	◎
応用例 5 3	実施例 11 の摘花剤	0.33	43.8	◎
		1.00	41.5	○
応用例 5 4	実施例 12 の摘花剤	0.33	55.8	◎
		1.00	52.1	◎
応用例 5 5	実施例 13 の摘花剤	0.33	51.9	□
		1.00	49.8	□
応用例 5 6	実施例 14 の摘花剤	0.33	48.9	◎
		1.00	46.2	◎
応用例 5 7	実施例 15 の摘花剤	0.33	49.9	◎
		1.00	45.5	◎
応用例 5 8	実施例 16 の摘花剤	0.33	48.0	○
		1.00	46.1	○
応用例 5 9	実施例 17 の摘花剤	0.33	55.1	◎
		1.00	52.1	○
応用例 6 0	実施例 18 の摘花剤	0.33	54.8	◎
		1.00	50.2	◎
応用例 6 1	実施例 19 の摘花剤	0.33	43.9	◎
		1.00	41.8	◎
応用例 6 2	実施例 20 の摘花剤	0.33	38.3	◎
		1.00	35.8	◎
応用例 6 3	実施例 21 の摘花剤	0.33	56.8	◎
		1.00	53.8	◎

表 9

	使用した摘花剤	有効成分 濃度 (%)	残果率 (%)	薬害
比較応用例 2 9	比較例 1 の摘花剤	0.33	71.3	□
		1.00	68.9	△
比較応用例 3 0	比較例 2 の摘花剤	0.33	68.0	△
		1.00	66.2	△
比較応用例 3 1	比較例 3 の摘花剤	0.33	83.5	◎
		1.00	81.5	◎
比較応用例 3 2	比較例 4 の摘花剤	0.33	70.1	△
		1.00	68.9	△
比較応用例 3 3	比較例 5 の摘花剤	0.33	68.2	△
		1.00	66.5	△
比較応用例 3 4	比較例 6 の摘花剤	0.33	82.2	◎
		1.00	79.5	◎
比較応用例 3 5	比較例 7 の摘花剤	0.33	84.2	◎
		1.00	81.2	◎
比較応用例 3 6	比較例 8 の摘花剤	0.33	66.6	△
		1.00	64.5	△
比較応用例 3 7	比較例 9 の摘花剤	0.33	73.7	△
		1.00	69.9	△
比較応用例 3 8	比較例 10 の摘花剤	0.33	67.2	△
		1.00	64.5	△
比較応用例 3 9	石灰硫黄合剤	0.33	57.5	△
		1.00	50.5	△
比較応用例 4 0	イコン酸	0.33	57.5	△
		1.00	53.0	×
比較応用例 4 1	高純度レシチン	0.15	72.5	△
		0.45	67.0	△
比較応用例 4 2	水 (コントロール)	—	91.2	◎

応用例 6 5 ～ 7 0、比較応用例 4 3 ～ 4 6

実施例 1 の摘花剤の代わりに実施例 4、5、7、9、15、21 比較例 1、4、8、10 の摘花剤を用いることを除き、他は、応用例 6 4 と同様の方法で試験を行った。結果は、表 1 0、表 1 1 に示す。

比較応用例 4 7

実施例 1 の摘花剤の代わりに石灰硫黄合剤を有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 6 4 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度は石灰硫黄合剤の重量固形分を基準とした。結果は表 1 1 に示す。

比較応用例 4 8

実施例 1 の摘花剤の代わりにイタコン酸を有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 6 4 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度はイタコン酸の重量固形分を基準とした。結果は表 1 1 に示す。

比較応用例 4 9

実施例 1 の摘花剤の代わりに高純度レシチンを有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 6 4 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度は高純度レシチンの重量固形分を基準とした。結果は表 1 1 に示す。

比較応用例 5 0

実施例 1 の摘花剤の代わりに蟻酸カルシウムを有効成分とする摘花剤を用いることを除き、他は応用例 6 4 と同様の方法で試験を行った。尚、有効成分濃度は蟻酸カルシウムの重量固形分を基準とした。結果は表 1 1 に示す。

比較応用例 5 1

実施例 1 の摘花剤の代わりに水（コントロール）を用いることを除き、他は応用例 6 4 と同様の方法で試験を行った。結果は表 1 1 に示す。

表 1 0

	使用した摘花剤	有効成分 濃度 (%)	残果率 (%)	薬害
応用例 6 4	実施例 1 の摘花剤	0.33	54.5	◎
		1.00	51.9	◎
応用例 6 5	実施例 4 の摘花剤	0.33	42.2	◎
		1.00	38.9	◎
応用例 6 6	実施例 5 の摘花剤	0.33	58.6	◎
		1.00	55.0	◎
応用例 6 7	実施例 7 の摘花剤	0.33	39.6	◎
		1.00	36.2	◎
応用例 6 8	実施例 9 の摘花剤	0.33	66.8	◎
		1.00	61.8	◎
応用例 6 9	実施例 1 5 の摘花剤	0.33	53.2	◎
		1.00	49.7	◎
応用例 7 0	実施例 2 1 の摘花剤	0.33	57.0	◎
		1.00	52.6	◎

表 1 1

	使用した摘花剤	有効成分 濃度 (%)	残果率 (%) 側花	薬害
比較応用例 4 3	比較例 1 の摘花剤	0.33	76.3	□
		1.00	74.4	△
比較応用例 4 4	比較例 4 の摘花剤	0.33	76.2	□
		1.00	74.6	△
比較応用例 4 5	比較例 8 の摘花剤	0.33	72.6	△
		1.00	70.9	△
比較応用例 4 6	比較例 10 の摘花剤	0.33	71.9	△
		1.00	69.0	△
比較応用例 4 7	石灰硫黄合剤	0.33	65.1	△
		1.00	60.1	△
比較応用例 4 8	イコン酸	0.33	70.0	△
		1.00	63.9	×
比較応用例 4 9	高純度レシチン	0.15	80.1	□
		0.45	73.1	△
比較応用例 5 0	蟻酸カルシウム	0.15	79.9	□
		0.45	72.3	△
比較応用例 5 1	水 (コントロール)	—	91.7	◎

上記表 4 ～ 表 1 1 に示す様に、応用例 1 ～ 7 0 で用いた本発明の摘花剤は、適度な摘花効果を示すと共に薬害も殆ど発生しなかった。

一方、比較応用例 3 で用いた摘花剤は、水難溶性無機化合物の B E T 比表面積が大きすぎるため遅効性となり、摘花効果が不十分であった。また、比較応用例 1 1 ～ 1 3 の摘花剤は、著しい薬害の発生が認められた。更にまた、表 1 0 、 1 1 に示す様に、既存の摘花剤を含む比較応用例 4 7 ～ 5 0 で用いた摘花剤は、摘花効果が通常为天候時と比較して著しく低下したのに対して、本発明の摘花剤は、天候が不順な場合においても、一定の摘花効果を発揮することが可能である。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の摘花剤は、人体に無害で、且つ、環境に易しく、高い摘花効果を有している。また、本発明の摘花剤は徐放効果にも優れているため、散布時期の自由度が従来よりも広がり、使い勝手にも優れている。

請 求 の 範 囲

1. 水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記（a）、（b）及び（c）の要件を満たすことを特徴とする摘花剤。

$$(a) \quad 0.03 \leq P \leq 30$$

$$(b) \quad 3 \leq Q \leq 800$$

$$(c) \quad 0.5 \leq Q/P \leq 1000$$

P : SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2/g)

2. 水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記（d）、（e）及び（f）の要件を満たすことを特徴とする摘花剤。

$$(d) \quad 0.03 \leq P \leq 10$$

$$(e) \quad 7 \leq Q \leq 300$$

$$(f) \quad 0.5 \leq Q/P \leq 300$$

P : SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2/g)

3. 水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記（g）、（h）及び（i）の要件を満たすことを特徴とする摘花剤。

$$(g) \quad 0.03 \leq P \leq 5$$

$$(h) \quad 10 \leq Q \leq 200$$

$$(i) \quad 1 \leq Q/P \leq 150$$

P : SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2/g)

4. 水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記（j）、（k）及び（l）の要件を満たすことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の摘花剤。

$$(j) 0.5 \leq D_{ys} \leq 10$$

$$(k) 0.002 \leq D_{xs} \leq 10$$

$$(l) 0.5 \leq D_{ys} / D_{xs} \leq 300$$

D_{ys} : 水銀圧入法において、水銀圧入増加量 (Log Differential Intrusion) が最大となる点 (ml/g)

D_{xs} : D_{ys} の平均細孔径

D_{ys} / D_{xs} 平均細孔径の量

5. 水難溶性無機化合物が、ケイ酸塩鉱物、炭酸カルシウム、ゼオライト、リン酸マグネシウム、炭酸マグネシウムから選ばれた少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項に記載の摘花剤。
6. 水難溶性無機化合物が、ケイ酸塩鉱物、ゼオライト、リン酸マグネシウムから選ばれた少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項に記載の摘花剤。
7. リン酸カルシウムからなる水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記(a)、(e)、(m)及び(n)の要件を満たすことを特徴とする摘花剤。

$$(a) 0.03 \leq P \leq 30$$

$$(e) 3 \leq Q \leq 300$$

$$(m) 0.01 \leq R \leq 30$$

$$(n) 0.5 \leq S \leq 300$$

P : SALD-2000Aレーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法によるBET比表面積 (m^2/g)

R : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

S : 多孔質度

$S =$ 窒素吸着法によるBET比表面積 Q (m^2/g) / 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 R から算出された比表面積 Q_1 (m^2/g)

8. リン酸カルシウムからなる水難溶性無機化合物と添加剤との混合製

剤からなり、下記 (a)、(e)、(o) 及び (t) の要件を満たすことを特徴とする摘花剤。

$$(a) \quad 0.03 \leq P \leq 30$$

$$(e) \quad 3 \leq Q \leq 300$$

$$(o) \quad 0.01 \leq R \leq 10$$

$$(t) \quad 0.5 \leq S \leq 100$$

P : SALD-2000A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法による BET 比表面積 (m^2 / g)

R : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

S : 多孔質度

$S = \text{窒素吸着法による BET 比表面積 } Q (\text{m}^2 / \text{g}) / \text{電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 } R \text{ から算出された比表面積 } Q_1 (\text{m}^2 / \text{g})$

9. リン酸カルシウムからなる水難溶性無機化合物と添加剤との混合製剤からなり、下記 (a)、(e)、(u) 及び (v) の要件を満たすことを特徴とする摘花剤。

$$(a) \quad 0.03 \leq P \leq 30$$

$$(e) \quad 3 \leq Q \leq 300$$

$$(u) \quad 0.01 \leq R \leq 5$$

$$(v) \quad 0.5 \leq S \leq 10$$

P : SALD-2000A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

Q : 窒素吸着法による BET 比表面積 (m^2 / g)

R : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)

S : 多孔質度

$S = \text{窒素吸着法による BET 比表面積 } Q (\text{m}^2 / \text{g}) / \text{電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 } R \text{ から算出された比表面積 } Q_1 (\text{m}^2 / \text{g})$

10. 添加剤が、縮合リン酸及びその塩、レシチン、ステロール、アミノ酸、ショ糖脂肪酸エステルから選ばれた少なくとも1種である請求項1～9のいずれか1項に記載の摘花剤。
11. 添加剤の量が水難溶性無機化合物100重量部に対し0.005～200重量部である請求項1～10のいずれか1項に記載の摘花剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A01N25/12, 37/02, 37/44, 45/00, 57/12, A01G7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A01N25/12, 37/02, 37/44, 45/00, 57/12, A01G7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-118108 A (Agro-Kanesho Co., Ltd.), 09 May, 1995 (09.05.95), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 55-13233 A (Norinsuisan-sho Kaju Shikenjocho), 30 January, 1980 (30.01.80), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 58-157706 A (Norinsuisan-sho Kaju Shikenjocho, Ajinomoto Co., Inc.), 19 September, 1983 (19.09.83), Full text (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 November, 2003 (14.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<Subject of search>

In the claims, the invention is defined by parameters represented by P, Q, R, S, Dys and Dxs. However, these parameters are not those generally employed in the technical field to which the invention pertains, and hence, even if technical common sense at the time of filing of this application is taken into account, the concrete scope of flower thinning agents defined by such parameters cannot be identified. Therefore, the claims do not satisfy the requirement of clearness prescribed in PCT Article 6.

Moreover, specific flower thinning agents which are other than those described in the Examples of the description and satisfy such parameters are wholly ambiguous even if technical common sense at the time of filing of this application is taken into account. Therefore, the claims are not fully supported by the description.

Accordingly, this search has been limited to the flower thinning agents containing specified "inorganic compounds of poor solubility in water" which are described in the Examples of the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A01N25/12, 37/02, 37/44, 45/00, 57/12, A01G7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A01N25/12, 37/02, 37/44, 45/00, 57/12, A01G7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-118108 A (アグロカネショウ株式会社) 1995. 05. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 55-13233 A (農林水産省果樹試験場長) 1980. 01. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 58-157706 A (農林水産省果樹試験場長、味の素株式会社) 1983. 09. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
吉住 和之



4H 3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

<調査の対象について>

クレームは、P、Q、R、S、Dy s 及びDx s で表されるパラメータにより発明を特定しているが、当該パラメータは当該技術分野で通常用いられるパラメータではないため、出願時の技術常識を勘案してもそのようなパラメータで特定される具体的な摘花剤の範囲を特定できないから、クレームはPCT第6条における明確性の要件を欠いている。

また、明細書の実施例に記載された摘花剤以外の摘花剤であってそのようなパラメータを満たす具体的なものは、出願時の技術常識を参酌しても全く不明であるから、クレームは明細書により十分な裏付けがされていない。

よって、調査は、明細書の実施例に記載されている特定の「水難溶性無機化合物」を含有する摘花剤について行った。